

## HETEROCYCLIC SULPHENIMIDE COMPOUND

**Patent number:** JP3106864

**Publication date:** 1991-05-07

**Inventor:** CHIYAARUZU JIYON ROUSUTETSUKU

**Applicant:** MONSANTO CO

**Classification:**

- **international:** C07D213/71; C07D215/36; C07D237/18; C07D239/38; C07D241/18; C07D279/12; C07D417/12; C08K5/22; C08L21/00

- **european:**

**Application number:** JP19900234319 19900904

**Priority number(s):** US19890402741 19890905

**Also published as:**



EP0417057 (A2)

US5079305 (A1)

EP0417057 (A3)

EP0417057 (B1)

Abstract not available for JP3106864

Abstract of correspondent: EP0417057

Heterocyclic thiol sulfenimide compounds are useful as an accelerator in the curing of natural and/or synthetic rubbers. The compound can be represented by the formula

A<1>-S-@-S-A<2>

wherein each of A<1> and A<2>, independently, is at least one heterocyclic ring containing one or more nitrogen atoms therein, or at least one heterocyclic ring containing one or more nitrogen atoms therein and (1) one or more hydrocarbyl substituents, or (2) one or more electron withdrawing groups, or (3) one or more electron releasing groups, wherein A<1> alternatively is thiaryl or a dithiocarbamoyl, and wherein R is a (a) hydrogen atom, or (b) a hydrocarbyl radical having from 1 to 16 carbon atoms, or (c) the hydrocarbon radical of (b) wherein one or more of the carbon atoms is an oxygen atom, a nitrogen atom, or a substituted nitrogen atom wherein said substituted group is an alkyl and in combination with said nitrogen atom forms a heterocyclic ring having a total of from 1 to 7 carbon atoms, or (d) the hydrocarbyl radical of (b) containing a halogen, an amino, a cyano, an alkoxy, a hydroxy, or an alkoxy carbonyl. When the heterocyclic thiol sulfenimide compound is utilized as an accelerator for rubber, improved cure rates, longer scorch delay, and better reversion resistance are obtained in comparison to conventional sulfenamides.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-106864

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 07 D 213/71  
215/36  
237/18  
239/38  
241/18  
279/12  
417/12  
C 08 K 5/22  
C 08 L 21/00

識別記号

KDJ

庁内整理番号

8314-4C  
7019-4C  
6529-4C  
6529-4C  
6529-4C  
7431-4C  
9051-4C  
7167-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)5月7日

審査請求 未請求 請求項の数 20 (全14頁)

⑮ 発明の名称 複素環式スルファンイミド化合物

⑯ 特 願 平2-234319

⑰ 出 願 平2(1990)9月4日

優先権主張 ⑲ 1989年9月5日 ⑳ 米国(US) ⑳ 402,741

㉑ 発 明 者 チャールズ・ジョン・ロウステック・ジュニア

アーヴィング・ロード・413

㉒ 出 願 人 モンサント・カンパニー

アメリカ合衆国、ミズーリ・63167、セント・ルイス、ノース・リンドバーグ・ブルバード・800

㉓ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外4名

## 明細書

Rが、

## 1. 発明の名称

複素環式スルファンイミド化合物

(a) 水素原子、または

## 2. 特許請求の範囲

(b) 炭素原子1~16個を有するヒドロカルビル基、

## (1) 式

または

(式中、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は各々独立して、窒素原子1個以上を有し、場合により、

(c) 前記(b)のヒドロカルビル基の炭素原子の1個以上が、酸素原子、窒素原子または置換窒素原子(この置換基はアルキル基であって且つ窒素原子と共に全部で炭素原子1~7個を有する複素環を形成する)で置換されている基、または

(i) それぞれ独立して炭素原子1~12個を有するヒドロカルビル置換基1個以上、または

(d) 前記(b)のヒドロカルビル基であるハロゲン、アミノ、シアノ、アルコキシ、ヒドロキシまたはアルコキシカルボニルを有する基である)を有する複素環式スルファンイミド化合物。

(ii) 電子吸引性基1個以上、または

(2) A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が各々独立して、窒素原子を少なくとも1、2または3個有する請求項1に記載の化合物。

(iii) 電子供与性基1個以上を有する少なくとも1個の複素環を含んでおり、

(3) A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が各々独立して窒素原子1個及びヒドロカルビル置換基1個以上を有する少なくと且つ前記A<sup>1</sup>または前記A<sup>2</sup>基の少なくとも一方がベンゾチアゾリル基を有さず、あるいはA<sup>1</sup>がチアジルまたはジチオカルバモイル基であり、

も1個の複素環であって、前記ヒドロカルビル置換基が各々独立して炭素原子1~6個を含み、且つ前記窒素原子が2位に位置している請求項2に記載の化合物。

- (4) Rが炭素原子1~8個を有するアルキル基である請求項3に記載の化合物。
- (5) A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が各々独立して、トリアジニル、ピラジル、ピリダジル、ピリミジル、メチルピリミジル、ジメチルピリミジル、ピリジル、ピコリル、キノリル、レビジル、ジメチルピリジル、フェニルピリジル、メトキシピリジル、クロロピリジル基であって、あるいはA<sup>1</sup>がチアジルまたはジチオカルバモイル基である請求項4に記載の化合物。
- (6) N-t-ブチル-(2-ピリジル)スルフェンイミド、N-イソプロピル-(2-ピリジル)スルフェンイミド、N-シクロヘキシリ-(2-ピリジル)スルフェンイミド、N-t-ブチル-(2-キノリル)スルフェンイミドまたはN-t-ブチル-(2-レビジル)スルフェ

(11) 請求項7に記載の組成物の加硫生成物を含む加硫組成物。

(12) 請求項8に記載の組成物の加硫生成物を含む加硫組成物。

(13) 請求項9に記載の組成物の加硫生成物を含む加硫組成物。

(14) 請求項10に記載の組成物の加硫生成物を含む加硫組成物。

(15) 構成成分として請求項11に記載の組成物を含むゴム製品。

(16) 構成成分として請求項12に記載の組成物を含むゴム製品。

(17) 構成成分として請求項13に記載の組成物を含むゴム製品。

(18) 構成成分として請求項14に記載の組成物を含むゴム製品。

(19) 構成成分として請求項11に記載の組成物を含むタイヤ。

ンイミドである請求項1に記載の化合物。

(7) 請求項1に記載の化合物の有効促進量を含む硫黄-加硫可能なゴム組成物。

(8) 請求項3に記載の化合物の有効促進量を含む硫黄-加硫可能なゴム組成物であって、前記ゴムが天然ゴム、1種以上の異なる合成ゴムまたはこれらのブレンドである硫黄-加硫可能なゴム組成物。

(9) 請求項5に記載の化合物の促進量、即ち約0.1~約10重量部を含む硫黄-加硫可能なゴム組成物であって、前記ゴムが天然ゴム、1種以上の異なる合成ゴムまたはこれらのブレンドである硫黄-加硫可能なゴム組成物。

(10) 請求項6に記載の化合物の促進量、即ち約0.2~約2.0重量部を含む硫黄-加硫可能なゴム組成物であって、前記ゴムが天然ゴム、1種以上の異なる合成ゴムまたはこれらのブレンドである硫黄-加硫可能なゴム組成物。

(20) 構成成分として請求項14に記載の組成物を含むタイヤ。

### 3. 発明の詳細な説明

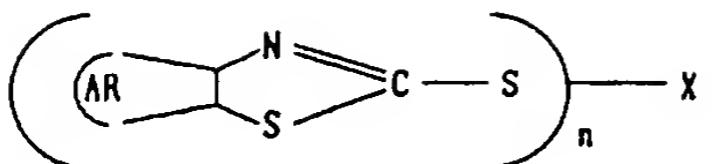
#### 発明の分野

本発明は、新規な複素環式スルフェンイミド化合物及びこれらの調製方法に関する。

#### 背景

従来、例えば種々の既知の2-メルカブトベンゾチアゾールのスルフェンアミド、より狭い範囲では2-メルカブトベンゾチアゾールのスルフェンイミド[ビス(スルフェンアミド)とも言われる]などの多くの一次促進剤が、天然及び/または合成ゴムの硬化に使用してきた。これらは次第に改良されて来ているが、いまだにより速い硬化速度、長いスコート遅延性及びより良い耐加硫戻り性が望まれている。

Messerによる米国特許第2,321,305号は、式



(式中、ARはアリーレン基であり、nが1である時には、XはNH-アルキル、NH-アリール、N-ジアリール、O-アルキルまたはO-アリール基で、nが2である時には、Xは酸素、NH、N-アルキルまたはN-脂環式であり、nが3である時には、XはNである)によって表されるゴム加硫促進剤に関する。

Messerによる米国特許第2,321,308号も上記米国特許第2,321,305号に記載された種類のゴム加硫促進剤に関する。

Conlyによる米国特許第2,860,142号、Sundholmによる第2,873,277号、Sundholmによる第2,889,331号、Sundholmによる第3,151,122号、及びMaisinによる第3,875,177号は、総て促進剤としての2-メルカットベンゾチアゾールのビス(スルフェンアミド)(即ちスルフェンイミド)に関する

アゾリル-t-ブチルスルフェンアミド(Santocure NS(登録商標))及び2-メルカットベンゾチアゾールのスルフェンイミドなどの従来のスルフェンアミド促進剤と比較して、t<sub>90</sub>-t<sub>2</sub>値、t<sub>25</sub>-t<sub>2</sub>値及び加硫最大速度(V<sub>max</sub>)で表される改良された硬化速度、良好なスコーチ遅延性及び小さい加硫戻り性を示す。硬化速度が速くなることは、ゴム製品の製造速度を速くできるので非常に望ましい。即ち、成形されたゴム製品は硬化不足の危険なく早急に離型できる。一般に促進剤の組み合わせ及び/または多量の促進剤を使用すればゴムコンパウンドの硬化速度を増加させ得るが(ある点まで)、これらの変化によってスコーチ遅延性が容認できない程に損失したり、または加硫製品のモジュラスが容認できない程に増加したりしてしまうことが多い。長いスコーチ遅延性が望ましい。その場合には加硫が開始する前ゴム製品を成形するのに利用できる時間が長くなるからである。また、加硫戻

る。これらの従来技術ではビス(スルフェンアミド)と言われているが、これらの化合物はスルフェンイミドと言う方が化学的に正しい。

#### 発明の概要

本発明は、新規な複素環式スルフェンイミド類を提供する。これらの化合物は一般に、好適な溶媒中で塩素源と二複素環ジスルフィド化合物を反応させることによって、相当するスルフェニルクロリドを介して合成される。このスルフェニルクロリド中間体化合物は、次いで通常低温で酸受容体の存在下、一级アミンと反応して、本発明の複素環式スルフェンイミド化合物を生成する。本発明の化合物は、天然ゴム、合成ゴム(例えばポリブタジエンまたはステレン-ブタジエンゴム)、これらゴムのブレンド(例えば天然ゴムとポリブタジエン、ステレン-ブタジエンゴムとポリブタジエンまたはこれらの組み合わせ)の硬化用の促進剤として使用され、例えば2-メルカットベンゾチ

アゾリル-t-ブチルスルフェンアミド(Santocure NS(登録商標))及び2-メルカットベンゾチアゾールのスルフェンイミドなどの従来のスルフェンアミド促進剤と比較して、t<sub>90</sub>-t<sub>2</sub>値、t<sub>25</sub>-t<sub>2</sub>値及び加硫最大速度(V<sub>max</sub>)で表される改良された硬化速度、良好なスコーチ遅延性及び小さい加硫戻り性を示す。硬化速度が速くなることは、ゴム製品の製造速度を速くできるので非常に望ましい。即ち、成形されたゴム製品は硬化不足の危険なく早急に離型できる。一般に促進剤の組み合わせ及び/または多量の促進剤を使用すればゴムコンパウンドの硬化速度を増加させ得るが(ある点まで)、これらの変化によってスコーチ遅延性が容認できない程に損失したり、または加硫製品のモジュラスが容認できない程に増加したりしてしまうことが多い。長いスコーチ遅延性が望ましい。その場合には加硫が開始する前ゴム製品を成形するのに利用できる時間が長くなるからである。また、加硫戻

#### 発明の詳細な説明

本発明の複素環式スルフェンイミド化合物は一般に、以下の式



(式中、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は各々独立して、窒素原子1個以上を有する少なくとも1個の複素環、または1個以上の窒素原子、及び

(i)ヒドロカルビル置換基1個以上、または

(ii)電子吸引性基1個以上、または

(iii)電子供与性基1個以上

を含む少なくとも1個の複素環である)で表され得る。複素環はその環の中に窒素原子を3個まで含み得るが、窒素原子は2個までであるのが望まし

く、窒素原子1個が好ましい。複素環がその環の中に1個の窒素原子を含む際、硫黄原子は3位または4位に位置し得るが2位が好ましい。しかしながら、前記A'または前記A<sup>2</sup>基の少なくとも1個はベンゾチアゾリル基ではなく、つまりそれを含まず、さらには前記A'または前記A<sup>2</sup>基の少なくとも1個には硫黄原子がなく、前記A'及び前記A<sup>2</sup>基共に硫黄原子がないのが好ましい。A'が複素環を1個含むのが望ましい。複素環1個以上の前記ヒドロカルビル置換基は、独立して芳香族、脂肪族、好ましくはアルキル、またはこれらの組み合わせ、例えば炭素原子1～約12個を含むアリール置換アルキル、アルキル置換アリールなどであり得る。芳香族置換基は、例えばフェニルなどのように炭素原子1個に結合していることもできるし、あるいはキノリン及びレビジンなどのように炭素原子2個が実際に縮合複素環系の一部となっている芳香環であることもできる。脂肪族置換基は炭素原

1～16個、好ましくは炭素原子1～6個を有する脂肪族、脂環式、芳香族置換脂肪族などのヒドロカルビルでもあり得る。アルキル基が好ましい。Rが芳香族またはアルキル置換芳香族である場合、炭素原子6～16個を有するが、炭素原子8～10個を有するのが好ましい。これらのヒドロカルビル基の炭素原子の1個以上は、酸素原子、窒素原子または置換基がアルキル(またはアルキレン)である置換窒素原子によって置換され得る。但し、この場合置換基は窒素原子と一緒にになって炭素原子を全部で1～7個有する複素環を形成する。Rは上述したような炭素原子1～16個を含み及び置換基例えばハロゲン、アミノ、シアノ、アルコキシ、ヒドロキシまたはアルコキシカルボニルなどを含むヒドロカルビル基であってもよい。Rは上記に定義されたA'であってもよい。種々のR基の中でも好ましくはRは炭素原子1～8個を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソブロ

子1～6個のアルキル基であるのが望ましく、メチル基であるのが好ましい。電子吸引性基の例としては、クロロ、フルオロ、メトキシカルボニルなどがある。電子供与性基の例としては、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、ジメチルアミノ、フェニルアミノなどがある。このような好適なA'基の例としては、トリアジニル、ピラジル、ピリダジル、ピリミジル、メチルピリミジル、ジメチルピリミジル、ピリジル、ピコリル、キノリル、レビジル、ジメチルピリジル、フェニルピリジル、メトキシピリジル、クロロピリジルなどがある。A<sup>2</sup>基としては、ピリジル、ピコリル及びキノリルがある。A<sup>2</sup>は一般にA'と同一であり得、従って上記に述べたものと同様に独立して定義される。

A'の上記定義の代わりに、A'は例えばベンゾチアジルなどのチアジル(チアゾリル)またはジチオカルバモイルでもあり得る。

Rは水素原子であり得、またRは例えば炭素原子

ビル、ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ベンジル、フェニル及びこれらの種々のアイソマーであってもよい。上記A'、A<sup>2</sup>及びRの定義に従つて、複素環式スルフェンイミド化合物の例としては、N-t-ブチル-(2-ピリジル)スルフェンイミド、N-イソブロビル-(2-ピリジル)スルフェンイミド、N-シクロヘキシル-(2-ピリジル)スルフェンイミド、N-t-ブチル-(2-キノリル)スルフェンイミド及びN-t-ブチル-(2-レビジル)スルフェンイミドが挙げられる。

本発明の複素環式スルフェンイミドを合成または調製する方法は、不活性雰囲気中の溶液反応を介する。雰囲気は一般に窒素、ヘリウムまたはアルゴンである。出発化合物は各硫黄原子が複素環基、即ちA'及びA<sup>2</sup>で置換されたジスルフィドである。このような複素環式ジスルフィドを塩素源と反応させる。塩素源は塩素ガスまたはスルフリ

ルクロリドなどの塩素含有化合物であり得る。塩素含有化合物を使用する際は、一般に例えば尿素、ジメチルホルムアミドなどのアミド型化合物が触媒として使用される。塩素ガスまたは塩素含有化合物の量は一般に、複素環式ジスルフィドの各1当量に対しほぼ等量またはやや過剰量（約0.90～約1.1当量）である。アミド型の触媒を使用する際には、例えば反応体の全重量に対し約0.05～約1または2重量%ほどのほんの少量を使用する。反応は不活性溶媒、即ち塩素に対して反応性のない溶媒の存在下で行う。好適な溶媒は一般に非極性炭化水素、望ましくは炭素原子を合計約5または6～約25個有する芳香族または脂肪族炭化水素例えばヘキサン、ヘアタン、オクタン、ノナン、デカンなど、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ナフサ、種々の灯油など、並びに炭素原子1～6個及びハロゲン原子1～4個を有する塩素化炭化水素、例えば四塩化炭素、メチレンクロリド、クロロホ

リジン、ジメチルアニリンなどのように炭素原子3～15個を有するアミン化合物である。酸受容体の量は一般に、一級アミンの各1当量当たり少なくとも2当量、例えば約2.0～約2.5当量である。また酸受容体は一級アミンであり得、その場合の当量比はスルフェニルクロリドの各2当量当たり約3.0～約3.5当量である。一級アミンとの反応は一般に、不活性溶媒の存在下で行われるが、不活性溶媒は反応容器に直接添加してもよいし、または一級アミンと一緒に添加してもよく、さらにはこれらを併用して添加してもよい。この反応は非常に急速に進行するため、例えば約-40℃～約+15℃などの低い温度が利用される。収量は一般に、1～ほぼ16時間とすることができる反応時間に応じて変動する。収率は典型的には、80%またはそれ以上である。沪過後に残っているトリエチルアミン塩酸塩などの塩は、例えば四塩化炭素などの別の溶媒で洗浄する。洗浄溶媒を含む回収溶媒を

ルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどである。反応は一般に攪拌しながら、約40℃～約90℃の温和な温度（好ましくは約60℃～約80℃）下、常圧またはやや高い圧力下で、複素環式スルフェニルクロリド化合物が生成するよう充分な時間実施する。反応時間は一般に約10または20分～3または4時間である。複素環式スルフェニルクロリド化合物の形成後、溶液を室温にまで冷却する。反応時間は一般に10、20または30分～約3または4時間である。

$\text{A}^1$ または $\text{A}^2$ の複素環を有するスルフェニルクロリドの溶液を、次いで受容体の存在下でヒドロカルビル基が上記のRである一級アミンと反応させる。一級アミンの量は一般に、複素環式スルフェニルクロリド化合物の各2当量に対し約1当量であるが、全部の一級アミンを完全に反応させるためにはやや過剰量を使用することができる。反応酸受容体は一般に、例えばトリエチルアミン、ビ

次いで一般に減圧、熱、または両方を使用して蒸発させ、これにより複素環式スルフェンイミド化合物を遊離させる。

本発明の複素環式スルフェンイミド類は、上述以外の他の方法によっても調製され得る。他の方法は、米国特許第2,880,142号及び米国特許第3,875,177号に記載されている方法であって、これらはN-置換モノスルフェンアミドをカルボン酸無水物で処理することを包含する。もう一つの方法は米国特許第3,151,122号に記載されているよう、前記の如きスルフェンイミドを調製するのに使用される方法であって、これはN-モノスルフェンアミドの強酸による処理を包含する。

本発明の複素環式スルフェンイミド化合物は、理想的にはゴムの硬化または加硫に於ける一次促進剤としての使用に好適である。一般に、例えば天然ゴム、合成ゴム、合成ゴムの種々のブレンド及びこれらの組み合わせなどのいかなるタイプの

ゴムにも使用され得る。勿論天然ゴムは、一般に地球の熱帯地方または暑い地域に成長した植物、樹木及び灌木から得られるものである。合成ゴムは1,3-ブタジエン、イソアレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペントジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン、ペントジエン、ヘキサジエン、オクタジエンなどを始めとする炭素原子4~12個、好ましくは4~8個の種々のジエンから合成されるものである。

さらに合成ゴムは、炭素原子4~12個を有する上記のジエン類と、炭素原子8~20個を有するビニル置換芳香族化合物(例えばステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、4-n-プロピルステレン、4-t-ブチルステレン、4-ドデシルステレン、4-p-トリルステレン、4-フェニルステレンなど、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、及びこれらのアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール及

即ち合成ゴムの單一タイプまたは2種以上の合成ゴムのブレンド、並びに天然ゴムと1種以上の合成ゴムのブレンドは、一次促進剤として本発明の複素環式スルファンイミド化合物を使用して硬化され得る。促進剤として使用される際には、これらの量は一般に、ゴムポリマーまたはブレンド100重量部に対し約0.1~約10重量部であるが、約0.2~約2.0重量部が好ましい。本発明のスルファンイミドが促進剤としてゴムコンパウンドを硬化するために使用される際に、本発明の天然ゴムまたは合成ゴム組成物は一般に、他の慣用配合成分を通常の量で含む。これら成分の種類と使用量は当業界及び文献で広く公知である。例えば粘土、シリカ及びカーボンブラックなどの種々のフィラー及び補強剤は、約200phrまでの量で使用され得る。例えば芳香族系、ナフテン系またはパラフィン系の種々の油脂類は、約200phrまでの量でゴムを可塑化するのに使用され得る。例えば酸化亜鉛、

ビアルキル誘導体などであって、ここでこれらの炭素原子及び結合した置換基の合計炭素原子数が一般に12個以下である)とから合成されるコポリマーをも含む。

本発明に於いて使用され得る他の合成ゴムの種類は、EPDMゴムである。これらはエチレン、プロピレンと非共役ジエンモノマー(例えばノルボルネン、メチルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペントジエンなど)から合成される。当業界及び文献では公知である他の硫黄加硫可能なゴムも使用され得る。

共役ジエンから合成されるゴムポリマーまたは共役ジエンまたはビニル置換芳香族化合物から合成されるコポリマーは、好ましくは“弹性(エラストマー)”材料であり、即ちこれらは加硫した時にASTM D 1566に記載されている弹性またはゴム材料の定義と一致する。

上述の様に、天然ゴム、1種以上の合成ゴム、

ステアリン酸などの種々の活性剤も、約15またはそれ以上のphr量で使用され得る。種々の抗酸化剤もまた使用され得る。これらの材料は一般に、ミル、バンバリー・ミキサーなどを使用することによってゴム中に混合される。

上記に記載された1種以上のゴムと組み合わせて一時促進剤として使用する際、ゴム組成物は、例えばタイヤなどの完成品を含む多くの用途に使用され得る。

本発明の複素環式スルファンイミドが一次促進剤としてゴムと共に使用される際、非常に改良された硬化速度、即ち低い $t_{25-t_2}$ 値及び高い $V_{max}$ 値を与えることが知見された。改良された硬化速度値は一般に、従来のスルファンアミド一次促進剤(例えば2-メルカプトベンゾチアゾリルシクロヘキシルスルファンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾリル-t-ブチルスルファンアミド、N-t-ブチル-(2-ベンゾチアゾリル)スルファンイミドなど)

を使用して得られる値よりも優れている。予想外の結果として、以下のデータに記載される様な小さい加硫戻り値も得た。

本発明は、以下の実施例を参照することによってよりよく理解され得、以下の実施例で特に明記しない限り、部という用語は総て重量を表し、温度は総て°Cを表す。

#### 実施例

本発明の種々の複素環式スルフェンイミドを、ゴム用の適当なASTM手順に従って試験した。加硫を特徴付けるパラメーターを、153°C及び/または160°Cでの加硫で得られるODR( oscillating disc rheometer)硬化曲線(『レオグラフ』)から求めた。パラメーター $R_{min}$ 及び $R_{max}$ は、各々最小レオメータトルク(加硫開始前)及び最大レオメータトルク(加硫後)である。パラメーター $t_{12}$ は、レオメータトルクが( $R_{min}$ から)2.2dNm・ジュール(2.0 in-lb)の増加に要する時間であり、 $t_{25}$ は加硫によるトルク増加の25%が起きるのに要する時間(トルクが $0.25(R_{max}-R_{min})+R_{min}$ に等しくなる時)であり、 $t_{90}$ は加硫によるトルク増加の90%が起きるのに要する時間(トルクが $0.9(R_{max}-R_{min})+R_{min}$ に等しくなる時)である。 $V_{max}$ は加硫曲線の最大勾配であり、1分間当たりの $R_{max}-R_{min}$ の百分率によって表される。

本発明は、以下の実施例を参考してさらに理解されようが、本実施例中で特記しない限り部は総てゴムの100重量部当たりの重量部(phr)であり、温度は総て°Cである。

#### 促進剤評価用のゴムマスターバッチの調製

種々の複素環式スルフェンイミド促進剤を、典型的なNR及びSBRのカーボンブラック強化配合物で試験した。

#### SBRマスターバッチ

SBR-1500を基材としてSBRゴムマスターバッチを調製した。SBRマスターバッチは以下の構成成

分を含んでいた。

<u>SBRマスターバッチ</u>	部
SBR-1500	100.0
カーボンブラックN-330	50.0
Circosol 4240 ナフテンオイル ASTM D2226, Type 103	10.0
酸化亜鉛	4.0
ステアリン酸	<u>2.0</u>
合計	166.0

このSBRマスターバッチは、上記の配合成分を標準技術に従ってバンパリーミキサー中に混合することによって調製した。次いで種々の促進剤、硫黄及び抗酸化剤を以下に列記した量でラボラトリーロールミル中に添加して、標準ラボラトリーミル混合技術を用いてブレンドした。

	部
SBR-マスターバッチ	166.0
SANTOFLEX 13	2.0
硫黄	2.0
促進剤	後記

SBR-1500は、低温エマルジョン重合した23.5パーセントの結合スチレンを含む、顔料未添加のスチレン/ブタジエンコポリマーである。

SANTOFLEX(登録商標)は、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンからなる抗酸化剤である。

同様に天然ゴムマスターバッチを作成した。

天然ゴムマスターバッチ

	<u>量</u>
天然ゴム(SMR-CV)	100.0
カーボンブラックN-330	50.0
ナフテンオイル;Circosol 4240	5.0
酸化亜鉛	5.0
ステアリン酸	<u>2.0</u>
合計	162.0

天然ゴムマスターバッチを標準ラボラトリーミル混合技術に従い以下の配合物とブレンドした。

量

天然ゴムマスターバッチ	182.0
SANTOFLEX 13	2.0
硫黄	2.5
促進剤	後記
SBR/BRマスターバッチを以下の配合成分を含むSBR-1712をベースとして調製した。	

マスターバッチ SBR/BR

SBR 1712	89.0
BR 1203	35.0
N-330 ブラック	65.0
Sundex 790	10.0
酸化亜鉛	3.0
ステアリン酸	1.0
Sunlite 240	2.0
Santoflex 13	<u>2.0</u>
合計	207.0

SBR/BRマスターバッチを標準技術に従ってバンパリーミキサー中上記の配合成分を混合することによって調製した。次いで種々の促進剤、硫黄及び抗酸化剤を以下に設定した量でラボラトリーロールミキサー中に添加して、標準ラボラトリーミルミキサー技術を用いてブレンドした。

量

SBR/BRマスターバッチ	207.0
硫黄	2.0
促進剤	後記

SBR-1712は、低温エマルジョン重合した、23.5パーセントの結合スチレンを含む顔料未添加のスチレン/ブタジエンコポリマーゴムである。

BR 1203は、高cis含量の溶液ポリブタジエンである。

Sundex 790は、芳香族オイル、ASTM D2226、type 101である。

Sunlite 240は、WITCOによって製造された石油ワックスのブレンドである。

SBR及びNR促進剤としての種々の複素環式スルフェンイミドを表Iから表IVにまとめた。対照ストックは、慣用スルフェンアミド促進剤即ちN-t-ブチル-(2-ベンゾチアソリル)スルフェンイミドを含んでいた。実験用ストックと同じマスターバッ

チから対照ストックを調製し、実験用ストックと同じ日に同じセットで測定した。

実施例 1N-t-ブチル-(2-ヒリジル)スルフェンイミド

スルフリルクロリド(30.65g., 0.22moles)及び尿素触媒(300mg)を、メカニカルスター、コンデンサ及びThermowatch(登録商標)デバイスによって制御されるマントルヒーターを備えた、2lの三つロフラスコ中の試薬グレード四塩化炭素(700ml)に添加した。次いでフラスコに、2,2'-ヒリジルジスルフィド(50g., 0.22moles)を充填した。混合物を徐々に70°Cに加熱し、そのままその温度にて3時間保持して、オフガスを排気した。この3時間の終わりまでに橙色のスラリー/溶液を滴下漏斗に移し、t-ブチルアミン(18.6g., 0.22moles)及び酸受容体としてのトリエチルアミン(50.4g)の混合物(四塩化炭素150ml中)を含む三つロフラスコに添加した。氷/メタノール冷却浴を使用し

且つ添加速度を調節することによって、2.25時間に亘り-5°C～約5°Cに保持した。2-ピリジルスルフェニルクロリドの添加終了後、スラリーを一晩攪拌した。

翌日スラリーを沈澱したトリエチルアミン塩酸塩から沪別し、減圧下蒸発させると、明るい茶色の固体54.2gが得られた。融点は85～110°Cであり、液体クロマトグラフ分析から90%以上の純度であった。配合成分の核磁気共鳴スペクトル特性(化学シフトδ、多重度、帰属、積分値)は、6.8～8.6、■、芳香族、8H;1.4、s、t-ブチル、9Hであった。

#### 実施例2

##### N-~~ニ~~シクロヘキシル-(2-ピリジル)スルフェニミド

ピリジルスルフェニルクロリド(32.9g, 0.226 moles)を実施例1と同様に四塩化炭素溶液中で調製し、次いで滴下漏斗に移した。溶液をシクロヘキシルアミン(11.2g, 0.113moles)、トリエチルア

ミン(150ml)の混合物に-5°C～+10°Cにて添加した。室温にて一晩攪拌後、固体を沪過によって反応媒質より除去した。溶液を次いで減圧下蒸発させ(ロータリーエバポレーターを使用)、少量の濃いオイルから上澄みを取って分離した。生成物は濃いオイルとして得られ、冷蔵庫で冷却すると部分的に固化した。室温にてヘキサン中に濃いオイルを溶解させることによって結晶性生成物を得た後、溶液を冷却して水流ポンプ圧下でロータリーエバポレーターで蒸発させた。溶液の上澄みを取ってオイルを分離し、次いで沪過によって再結晶した生成物を集めた。2,2'-ピリジルジスルフィドとほぼ同一の融点、58～58°Cであり、NMR(化学シフトδ、多重度、帰属、積分値)は、6.8～8.6、■、芳香族、8H; 3.8、■、メチン、1H; 1.3、d、メチル、6H)であった。

#### 実施例4

##### N-t-ブチル-(2-キノリルチル)スルフェニミド

ミン(25.2g)及び四塩化炭素(75ml)の混合物に添加した。イソアプロパノール/ドライアイス浴を用いて、温度を-10°C～-5°Cに保持した。室温で一晩攪拌後、トリエチルアンモニウムクロリドを沪別除去し、減圧下で溶媒を除去すると、粗スルフェニミドがほぼ定量的に得られた。アセトニトリルから再結晶すると、融点が72～74°CのNMR:(化学シフトδ、多重度、帰属、積分値)6.8～8.6、■、芳香族、8H; 3.3、■、メチン、1H; 1.0～2.2、■、メチレン、10Hである物質が得られた。

#### 実施例3

##### N-イソアプロピル-(2-ピリジル)スルフェニミド

2-ピリジルスルフェニルクロリドの四塩化炭素溶液を2-ピリジルジスルフィド 50gから出発して実施例1と同様に調製し、溶液を使用前に冷蔵庫中に2日間貯蔵した。溶液を次いで室温にして滴下漏斗に移し、イソアプロピルアミン(13.4g, 0.22 moles)、トリエチルアミン(50.4g)及び四塩化炭

素(150ml)の混合物に-5°C～+10°Cにて添加した。室温にて一晩攪拌後、固体を沪過によって反応媒質より除去した。溶液を次いで減圧下蒸発させ(ロータリーエバポレーターを使用)、少量の濃いオイルから上澄みを取って分離した。生成物は濃いオイルとして得られ、冷蔵庫で冷却すると部分的に固化した。室温にてヘキサン中に濃いオイルを溶解させることによって結晶性生成物を得た後、溶液を冷却して水流ポンプ圧下でロータリーエバポレーターで蒸発させた。溶液の上澄みを取ってオイルを分離し、次いで沪過によって再結晶した生成物を集めた。2,2'-ピリジルジスルフィドとほぼ同一の融点、58～58°Cであり、NMR(化学シフトδ、多重度、帰属、積分値)は、6.8～8.6、■、芳香族、8H; 3.8、■、メチン、1H; 1.3、d、メチル、6H)であった。

この溶媒を滴下漏斗に入れ、t-ブチルアミン(3.9g, 0.053moles)、トリエチルアミン(14.2g)及びジメチルホルムアミド(108ml)を含んだ、スター及び温度計を備えた三つ口フラスコに、30分以上かけて添加した。フラスコの内容物を温氣から保護し、氷/メタノール浴中で0°Cに冷却した。混合物を室温にて30分間攪拌し、次いでメカニカルスターを備えたビーカーに移した。氷水(850ml)を添加し、冷たい混合物をクロロホルム200mlで2回抽出した。クロロホルム溶液を水で洗浄し(3回で全部で1l)、硫酸ナトリウム上で脱水

した。溶媒を蒸発させると、粗生成物(25.5g)が得られ、これをアセトニトリル(100ml)で洗浄し、無水ジエチルエーテル(300ml)で処理した。溶液から白い固体状の不純物を沪別後、さらに洗浄してエーテルで抽出すると、生成物8.1g、融点105～115℃の生成物が得られた。これを液体クロマトグラフィー及びNMRスペクトルによって分析すると(化学シフトδ、多重度、帰属、積分値)、7.2～8.1、m、芳香族、12H；1.5、s、t-ブチル、9Hであった。

#### 実施例5

##### N-t-ブチル(4-メチル-2-キノリル)スルフェンイミド

本実施例では、4-メチルキノリンに対して一般名“レビジン”を使用する。4-メチル-2-キノリル-t-ブチルスルフェンアミドを、従来技術を使用して、2-メルカブトレビジンとt-ブチルアミンを酸化カップリングさせて調製した。通常通りに単離

##### N-t-ブチル-(2-ピリジル)-(2-ベンゾチアソリル)-スルフェンイミド

500mlの三つ口フラスコに、コンデンサー、温度計及びガス注入バルブを取り付けた。容器を脱気して窒素を流した後、2,2'-ジピリジルジスルフィド(12.5g)、尿素(0.10g)及びSO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(7.7g)と共に窒素バージした四塩化炭素(250ml)を添加した。溶液を攪拌しながら3時間、70℃に加熱した。得られた一様な橙色の溶液を氷浴中で約10℃に冷却した。コンデンサーを除去して、トリエチルアミン(11.5g)を含むCCl<sub>4</sub>(100ml)溶液中に、2-メルカブベンゾチアソリル-t-ブチルスルフェンアミド(27.2g)を懸濁させて含む添加漏斗と取り替えた。スラリーを2-ピリジルスルフェニルクロリドの溶液に0.5時間以上かけて、反応混合物が10℃を越えないように添加した。混合物を室温になるまで放置し、18時間攪拌した。この時点で沪過し、フィルターケーキを沪紙から出る液体が無色

したところ、NMR及びLC、融点111～115℃によって示されるように、ほぼ85%の純度であった。

粗レビジン-t-ブチルスルフェンアミド約25g(NMRによると純粋な化合物約20gを含む)をクロロホルム(75ml)に溶解させ、次いで冰酢酸(10.3g)を溶液に添加した。溶液を室温にて20.5時間放置し、さらにクロロホルムで100mlに希釈し、5%重炭酸ナトリウム溶液の2倍量で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。クロロホルム溶液をヘキサン(200ml)と混合して、少量の一次収穫物の固体を沪別した。反応混合物を、次いで減圧下に濃縮することによって分別結晶させた。主画分(11.9g)を液体クロマトグラフィーによって95面積%純度で単離した。融点136～142℃、NMR(化学シフトδ、多重度、帰属、積分値)は、7.3～8、m、芳香族、10H；2.5、s、メチル、8H；1.5、s、t-ブチル、9Hであった。

#### 実施例6

になるまで新しいCCl<sub>4</sub>で洗浄した。CCl<sub>4</sub>沪液を減圧下でストリッピングすると、金茶色の粘度の高いオイルが遊離したので、これをペンタンで摩碎固化した。得られた黄色い固体を沪別して乾燥させた。N-t-ブチル-(2-ピリジル)-(2-ベンゾチアソリル)スルフェンイミドの重量は29.5gであり、75%の収量であった。NMR(化学シフトδ、多重度、帰属、積分値)は、8.47、d、芳香族、1H；6.9～7.9、m、芳香族、7H；1.45、s、t-ブチル、9Hであった。質量スペクトルM<sup>+</sup>=348であった。化合物は液体クロマトグラフィー測定時に一本の不連続ピークを示した。

#### 実施例7

##### N-t-ブチル-(4,6-ジメチル-2-ピリミジル)-スルフェンイミド

4,6-ジメチル-2,2'-ピリミジンジスルフィド(27.8g, 0.1mole)を、スルフリルクロリド(13.5g, 0.1mole)、尿素(120mg)及び四塩化炭素(300ml)の

混合物中に導入し、メカニカルスターを備えた反応フラスコ中で2時間70℃に加熱し、Drierite(登録商標)チューブで大気の温氣から保護した。反応溶液を緑色の不溶固体(8.0g)から沪別し、マグネチックスターラーを備えた三つ口反応フラスコ中に入れて、大気の温氣から保護した。温度5～10℃で、t-ブチルアミン(7.3g, 0.1moles)及びトリエチルアミン(25g)を四塩化炭素(50ml)に溶解させた溶液を滴下した。一晩攪拌後、溶液を固体から沪別して、減圧下で蒸発させた。固体状不純物を粗生成物のエーテル溶液から沪別すると、透明なオイル生成物(10.4g)を得た。NMRよりほぼスルフェンイミド25%及びスルフェニアミド75%であると推定された。この生成物の一部(8.3g)を、トリエチルアミン(4.0g)の四塩化炭素(15ml)溶液と混合して、上記の相当するジスルフィド(6.35g, 0.023moles)の四塩化炭素溶液から調製した粗4,6-ジメチル-2-スルフェニルクロリドの沪

リド溶液を次いで滴下漏斗中に移し、四塩化炭素(50ml)中のt-ブチルアミン(5.0g, 0.068moles)及びトリエチルアミン(16.7g)の混合物に添加した。反応をメカニカルスターを備えた三つ口フラスコ中で行い、大気の温氣から保護した。氷/メタノール冷却浴を使用して反応温度を-5℃～+5℃に制御した。反応混合物を室温にて一晩攪拌後、沈澱した塩を沪別し、粗生成物を溶媒を蒸発させて回収した。塩の沪過ケーキをさらに溶媒(CCl<sub>4</sub>, 80ml)で洗った。

粗反応生成物を、NMR及び液体クロマトグラフィーによって分析すると、かなりの量のスルフェニアミドの存在が検知された。粗生成物の収量は7.9gであった。これを先の反応から得られた均等な物質と混合して、スルフェニアミド/スルフェンイミドの混合した10.8gの生成物を生成させ、CCl<sub>4</sub>(120ml)及びトリエチルアミン(1.2g)中に溶解させた。さらにスルフェニルクロリドの少量を

過調製液に添加した。水浴を用いて二度めの添加温度を(25～30℃)制御した。一晩攪拌後反応溶液を沪別し、溶媒を蒸発させて粗生成物(9g)を濃いオイル状を得、放置して結晶化させた。粗生成物をアセトニトリル(25ml)で処理し、不溶固体を集めると融点166～176℃、LC分析で单一成分の純粹なスルフェンイミド(2.8g)を得た。NMR(化学シフトδ、多重度、帰属、積分値)は、8.65、s、芳香族、2H; 2.4、s、メチル、12H; 1.4、s、t-ブチル、9Hであった。

#### 実施例8

##### N-t-ブチル-(2-ピリミジル)-スルフェンイミド

スルフリルクロリド(10.2g, 0.075moles)の四塩化炭素(100ml)溶液を、丸底反応フラスコ中で作成し、次いで尿素(100mg)及び2-ピリミジルジスルフィド(18.7g, 0.075moles)を添加した。混合物を、オフガスの排気に備えて1時間70℃に加熱した。このようにして形成されたスルフェニルクロ

上記の方法で2-ピリミジルジスルフィド(1.3g)及びスルフリルクロリド(0.6ml)からCCl<sub>4</sub>溶液として調製した。スルフェニルクロリド溶液を、スルフェニアミド/スルフェンイミド/トリエチルアミン混合溶液に-5℃～+5℃で滴下し、反応混合物を一晩攪拌した。沈澱した塩を沪別し、溶媒を減圧下で蒸発させ、粗生成物7.5gを得た。これを室温にてアセトニトリル(31.5ml)と攪拌して、沪過して集めると精製生成物3.2gを得た。融点140～143℃のスルフェンイミドはLCによると純粹であることが判明し、NMRから(化学シフトδ、多重度、帰属、積算値)7.0及び8.6、s、芳香族、6H; 1.4、s、t-ブチル、9Hと特性付けられた。

上記実施例1～8のスルフェンイミドを使用した硬化データを表Ⅰ～表Ⅳに示す。

表Ⅲ  
NR及びSBRに於ける実施例5の化合物

	SBRマスター バッチ	166	166	-	-	166	166	-	-	162	162	-	162
NRマスター バッチ	-	-	162	162	-	-	-	-	-	162	162	-	-
Santocure NS	1.2	-	0.6	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
化合物 実施例5	-	1.2	-	0.6	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-
Mooney Scorch,121°C,t5,min.	77.0	104.9	40.5	42.5	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-
ORD テータ(153°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R <sub>max</sub> ,N <sub>0</sub>	4.05	4.16	3.57	3.84	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R <sub>min</sub> ,N <sub>0</sub>	0.66	0.67	0.55	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t <sub>90</sub> ,min	25.5	31.8	13.5	12.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t <sub>2</sub> ,min	12.2	13.2	6.3	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t <sub>90-t2</sub> ,min	13.3	18.6	7.2	6.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t <sub>25</sub> ,min	15.7	16.7	7.7	7.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t <sub>25-t2</sub> ,min	3.5	3.5	1.4	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
加硫最大速度,1/min	12.5	12.9	21.4	25.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ORD テータ(160°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
加硫戻り値,1/30 min.	-	-	26.9	23.4	-	-	-	-	-	24.2	20.3	18.6	18.2

表Ⅰ  
天然ゴム及びSBRに於ける実施例1,2及び3の化合物

	SBRマスター バッチ	166	166	-	-	166	166	-	-	162	162	-	162
NRマスター バッチ	-	-	162	162	-	-	-	-	-	162	162	-	-
Santocure NS	1.2	-	0.6	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
化合物 実施例1	-	1.2	-	1.2	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
化合物 実施例2	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-
化合物 実施例3	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	0.6	-	-
Mooney Scorch,121°C,t5,min.	70.0	70.0	85.5	88.6	90.4	35.6	40.0	41.4	43.5	-	-	-	-
ORD テータ(153°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R <sub>max</sub> ,N <sub>0</sub>	4.11	4.65	4.61	4.70	3.73	4.31	4.30	4.41	-	-	-	-	-
R <sub>min</sub> ,N <sub>0</sub>	0.67	0.65	0.67	0.66	0.67	0.62	0.66	0.64	-	-	-	-	-
t <sub>90</sub> ,min	24.7	30.3	28.5	27.8	13.5	11.8	11.8	11.7	-	-	-	-	-
t <sub>2</sub> ,min	11.5	13.8	13.2	13.5	6.2	6.3	6.3	6.5	-	-	-	-	-
t <sub>90-t2</sub> ,min	13.2	16.5	15.3	14.3	7.3	5.5	5.5	5.2	-	-	-	-	-
t <sub>25</sub> ,min	14.7	16.7	15.5	16.0	7.7	7.5	7.3	7.7	-	-	-	-	-
t <sub>25-t2</sub> ,min	3.2	2.9	2.3	2.5	1.5	1.2	1.0	1.2	-	-	-	-	-
加硫最大速度,1/min	12.4	16.6	18.4	20.0	21.4	37.5	37.5	39.8	-	-	-	-	-
ORD テータ(160°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
加硫戻り値,1/30 min.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

表Ⅳ  
NR及びSBRに於ける実施例6の化合物

	SBRマスター バッチ	166	166	-	-	166	166	-	-	162	162	-	162
NRマスター バッチ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	162	162	-	-
Santocure NS	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
化合物 実施例4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
Mooney Scorch,135°C,t5,min.	25.1	33.0	12.5	12.5	10.5	-	-	-	-	-	-	-	-
ORD テータ(153°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R <sub>max</sub> ,N <sub>0</sub>	4.04	4.11	3.68	3.92	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R <sub>min</sub> ,N <sub>0</sub>	0.61	0.63	0.67	0.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t <sub>90</sub> ,min	22.8	28.5	12.5	10.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t <sub>2</sub> ,min	10.3	11.8	5.3	4.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t <sub>90-t2</sub> ,min	12.5	16.7	7.2	5.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t <sub>25</sub> ,min	13.5	14.8	6.7	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t <sub>25-t2</sub> ,min	3.2	3.0	1.4	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
加硫最大速度,1/min	13.2	14.8	22.8	27.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ORD テータ(160°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
加硫戻り値,1/30 min.	16.6	14.2	-	-	-	-	-	-	-	25.6	21.2	-	-

表V

NR及びSBRにおけるマッチドモジユラスでの実施例1の化合物

SBRマスター バッヂ	166	166	-	-	SBRマスター バッヂ	166	166	-	-
NRマスター バッヂ	-	-	162	162	NRマスター バッヂ	-	-	162	162
Santocure NS	1.2	-	0.6	-	Santocure NS	1.2	-	0.6	-
化合物 実施例1	-	0.6	-	0.3	化合物 実施例7	-	1.2	-	0.6
Nooney Scorch, 135°C, t5, min.	27.0	32.0	11.5	11.5	Nooney Scorch, 121°C, t5, min.	65.0	197.9	31.0	40.4
ORD データ (153°C)					ORD データ (153°C)				
R <sub>max</sub> , N <sub>a</sub>	4.41	4.52	4.06	4.03	R <sub>max</sub> , N <sub>a</sub>	4.62	4.42	4.16	3.92
R <sub>min</sub> , N <sub>a</sub>	0.72	0.74	0.69	0.72	R <sub>min</sub> , N <sub>a</sub>	0.94	1.00	0.85	0.85
t <sub>90</sub> , min	24.8	33.5	11.8	13.2	t <sub>90</sub> , min	23.9	64.0	11.7	16.4
t <sub>2</sub> , min	10.7	11.8	4.6	4.6	t <sub>2</sub> , min	11.1	22.1	5.0	4.9
t <sub>90-t2</sub> , min	14.1	21.7	7.2	8.6	t <sub>90-t2</sub> , min	12.8	41.9	6.7	11.5
t <sub>25</sub> , min	13.9	14.2	5.9	5.4	t <sub>25</sub> , min	13.7	30.5	6.3	7.5
t <sub>25-t2</sub> , min	3.2	2.4	1.3	0.8	t <sub>25-t2</sub> , min	2.6	8.4	1.3	2.6
加硫最大速度, %/min	11.4	10.0	22.2	24.0	加硫最大速度, %/min	12.1	5.0	23.5	10.9
ORD データ (160°C)					ORD データ (160°C)				
加硫戻り値, %/30 min.	-	-	16.4	12.8	加硫戻り値, %/30 min.	-	-	26.8	11.6

表VI

NR/BRマスター バッヂ	207.0	207.0	207.0	207.0	SBRマスター バッヂ	166	166	-	-
不溶 硫黄 60	2.0	2.0	2.0	2.0	NRマスター バッヂ	-	-	162	162
Santocure NS	1.0	-	-	-	Santocure NS	1.2	-	0.6	-
化合物 実施例1	-	-	0.6	-	化合物 実施例8	-	1.2	-	0.6
Nooney Scorch, 121°C, t5, min.	48.0	55.0	55.0	55.0	Nooney Scorch, 121°C, t5, min.	72.6	88.6	33.6	46.4
ORD データ (153°C)					ORD データ (153°C)				
R <sub>max</sub> , N <sub>a</sub>	3.51	3.60	3.60	3.60	R <sub>max</sub> , N <sub>a</sub>	4.76	5.08	4.11	4.12
R <sub>min</sub> , N <sub>a</sub>	0.69	0.69	0.69	0.69	R <sub>min</sub> , N <sub>a</sub>	0.93	0.94	0.84	0.78
t <sub>90</sub> , min	21.0	28.3	28.3	28.3	t <sub>90</sub> , min	25.7	47.0	12.4	15.8
t <sub>2</sub> , min	10.0	10.5	10.5	10.5	t <sub>2</sub> , min	11.6	20.7	5.4	6.3
t <sub>90-t2</sub> , min	11.0	17.8	17.8	17.8	t <sub>90-t2</sub> , min	14.1	26.3	7.0	9.5
t <sub>25</sub> , min	12.2	12.2	12.2	12.2	t <sub>25</sub> , min	15.3	28.3	6.7	8.4
t <sub>25-t2</sub> , min	2.2	1.7	1.7	1.7	t <sub>25-t2</sub> , min	3.7	7.6	1.3	2.1
加硫最大速度, %/min	14.5	13.4	13.4	13.4	加硫最大速度, %/min	12.0	9.8	22.7	17.5
ORD データ (180°C)					ORD データ (180°C)				
加硫戻り値, %/30 min.	10.4	3.1	3.1	3.1	加硫戻り値, %/30 min.	-	-	22.7	21.3

SBR及びNBRにおける実施例8の化合物

SBRマスター バッヂ	166	166	-	-	SBRマスター バッヂ	166	166	-	-
NRマスター バッヂ	-	-	162	162	NRマスター バッヂ	-	-	162	162
Santocure NS	1.2	-	0.6	-	Santocure NS	1.2	-	0.6	-
化合物 実施例8	-	-	1.2	-	化合物 実施例8	-	1.2	-	0.6
Nooney Scorch, 121°C, t5, min.	65.0	197.9	31.0	40.4	Nooney Scorch, 121°C, t5, min.	72.6	88.6	33.6	46.4
ORD データ (153°C)					ORD データ (153°C)				
R <sub>max</sub> , N <sub>a</sub>	4.62	4.42	4.16	3.92	R <sub>max</sub> , N <sub>a</sub>	4.76	5.08	4.11	4.12
R <sub>min</sub> , N <sub>a</sub>	0.94	1.00	0.85	0.85	R <sub>min</sub> , N <sub>a</sub>	0.93	0.94	0.84	0.78
t <sub>90</sub> , min	23.9	64.0	11.7	16.4	t <sub>90</sub> , min	25.7	47.0	12.4	15.8
t <sub>2</sub> , min	11.1	22.1	5.0	4.9	t <sub>2</sub> , min	11.6	20.7	5.4	6.3
t <sub>90-t2</sub> , min	12.8	41.9	6.7	11.5	t <sub>90-t2</sub> , min	14.1	26.3	7.0	9.5
t <sub>25</sub> , min	13.7	30.5	6.3	7.5	t <sub>25</sub> , min	15.3	28.3	6.7	8.4
t <sub>25-t2</sub> , min	2.6	8.4	1.3	2.6	t <sub>25-t2</sub> , min	3.7	7.6	1.3	2.1
加硫最大速度, %/min	12.1	5.0	23.5	10.9	加硫最大速度, %/min	12.0	9.8	22.7	17.5
ORD データ (160°C)					ORD データ (160°C)				
加硫戻り値, %/30 min.	-	-	-	-	加硫戻り値, %/30 min.	-	-	22.7	21.3

表IV

SBR中でSantocure NS及びN-t-ブチル-(2-ベンゾチアソリル)-スルフェンイミド  
と比較した実施例1の化合物

SBRマスターbatch	166.0	166.0	166.0
Santocure NS	1.2	-	-
ビス(スルフェンイミド)	-	1.2	-
化合物 実施例1	-	-	1.2
Mooney Scorch,121°C,15.■in.	69.6	113.1	82.1
ORD データ(153°C)			
R <sub>max</sub> ,Nm	4.0	4.03	4.60
R <sub>min</sub> ,Nm	0.60	0.62	0.60
t <sub>90</sub> ,min	25.7	35.2	30.3
t <sub>12</sub> ,min	12.0	14.5	13.0
t <sub>90-t2</sub> min	13.7	20.7	17.3
t <sub>25</sub> min	15.3	21.3	15.7
t <sub>25-t2</sub> min	3.3	6.8	2.7
加硫最大速度,1/min	12.0	7.3	17.1

上記の表から明らかなように、本発明のスルフェンイミド促進剤は優秀な硬化速度(特に天然ゴムに於いて)、優秀なスコーチ遅延性及び小さい加硫戻り性を与えた。

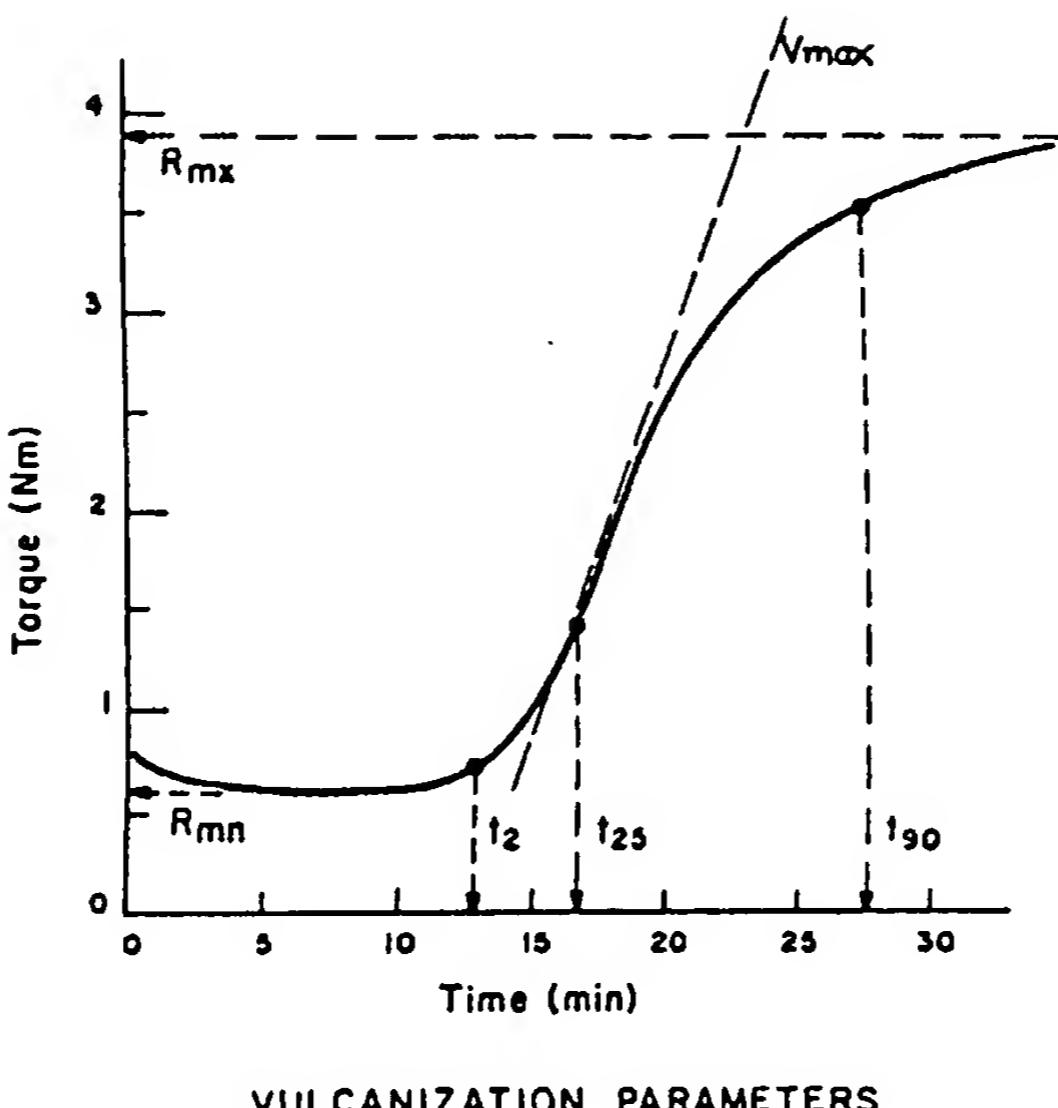
本発明の複素環式スルフェンイミド促進剤を天然ゴムとブタジエンゴムのブレンドの硬化に使用しても、同様の優秀な結果が得られた。

最適モード及び好ましい実施例を上記に記載したが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではなく、特許請求の範囲によって限定される。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は、加硫パラメータを示す典型的なレオグラフである。

出原人 モンサント・カンパニー  
代理人 弁理士 川口義雄  
代理人 弁理士 中村正至  
代理人 弁理士 船井謙  
代理人 弁理士 依坂淳  
代理人 弁理士 井湛



VULCANIZATION PARAMETERS